УДК 621.891:678.01

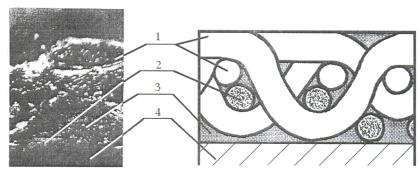
В.А. КОХАНОВСКИЙ, Ю.А. ПЕТРОВ

ТРЕНИЕ И ИЗНАШИВАНИЕ ФТОРОПЛАСТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ (ОБЗОР)

Описывается композиционная структура, особенности трения и изнашивания антифрикционного полимерного фторопластсодержащего покрытия.

Ключевые слова: фторопластсодержащее полимерное композиционное покрытие, структура, процессы трения и изнашивания.

Данный краткий обзор посвящён описанию процессов трения и изнашивания фторопластсодержащих композитов по стали на примере антифрикционного полимерного покрытия [7]. Оно представляет собой полуторослойную техническую ткань атласного плетения, рабочая поверхность которой состоит из фторопластовых нитей «полифен», а изнанка практически вся из полиимидных нитей «аримид Т». Матричным материалом и адгезивом для закрепления покрытия на субстрате служит фенольно-каучуковое связующее (рисунок).



Структура покрытия: 1-нити фторопласта, 2-нити полиимида, 3-связующее, 4-субстрат (подложка)

В настоящее время доказано, что механизм смазочного действия чистого фторопласта (ПТФЭ) и композитов на его основе аналогичен [9, 23] и обеспечивается специфическим строением фторопласта. Его структура представляет собой ориентированные кристаллические плоскости толщиной 10-40 нм, разделенные аморфными областями толщиной до 1 нм [9, 12, 14].

При трении высокоориентированные области ПТФЭ, расположенные в зоне контакта, легко проскальзывают по аморфным прослойкам при весьма малых сдвиговых напряжениях [2, 26, 27].

По классификации В.А.Белого, для полимеров [2], а также, по данным [17, 24, 30], в рассматриваемых парах трения имеет место преимущественно адгезионный тип изнашивания с небольшим вкладом усталостного. Основу адгезионного изнашивания составляет фрикционный перенос [2, 23].

Рабочая поверхность исследуемых антифрикционных композиционных покрытий в общем случае состоит из волокон фторопласта, небольшого количества прочных волокон и полимерной матрицы. В самый первый момент трения происходит удаление с поверхности относительно жёсткого связующего (фенольной смолы) [23] в результате усталостного изнашивания [2, 10]. Отдельные фрагменты могут быть вынесены из зоны трения, частично перенесены на контртело или поглощены фторопластом, имеющим способность обволакивать инородные частицы без повреждения рабочего слоя [12, 20].

Дальнейший подвод энергии при трении приводит к аморфизации поверхности ПТФЭ (снижению содержания кристаллической фазы), что связано с интенсивной деформацией контактных зон [2, 4]. Параллельно увеличивается площадь фактического контакта, снижаются контактные напряжения и происходит текстурирование фторопласта в направлении скольжения (фибрилизация) [2, 3, 5, 11]. Этот процесс затруднен в связи с тем, что отдельные участки нитей и даже филаментов фторопласта заключены в матричную капсулу и необходимо ее разрушение. С другой стороны, заранее ориентированные структуры волокон (при их параллельности вектору скорости скольжения) облегчают текстурирование.

В процессе деформационной аморфизации и текстурирования молекулярных и кристаллических образований в них (в первую очередь на их границах [2, 13]) возникают дефекты - межфибрильные микротрещины [25, 31]. Отмечено [1, 10], что особенно интенсивно дефектность полимеров повышается в случае многократного приложения деформирующих сил, что имеет место при трении. Частичное отделение фрагментов полимера сопровождаемое текстурированием, приводит к вытягиванию под действием сил трения чешуеподобных пленок - элементарных частиц износа [2, 4]. Далее происходит когезионное отделение чешуек и формирование частиц износа [25], частично переносимых на контртело.

Из-за слабой адгезии пленка переноса ПТФЭ не является сплошной, а состоит из отдельных фрагментов [23], уносимых из зоны трения, когда она достигает критической толщины 10...40 нм [2, 4, 28].

Продукты износа ПТФЭ (третье тело) представляют собой как бы граничную смазку. Так, предварительное натирание фторопластом контртела [18] или переворачивание неподвижного наружного кольца подшипника на 180° [21] увеличивает ресурс пары на 10...25%.

Перенесенный материал - это полимер, подвергнутый температурному и механическому воздействию при трении [22]. Масс-спектрометрические исследования [2] в перенесенном ПТФЭ показали отсутствие в нем пиков с массовым числом более 100. Это говорит о деструкции макромолекул фторопласта.

В результате механодеструкции, интенсифицируемой температурой (термомеханическая) и кислородом воздуха (термоокислительная) [2, 18, 19, 28], в полимере возникают активные макрорадикалы [2, 11], которые частично рекомбинируют, а частично реагируют с активированной трением поверхностью контртела [2, 14, 22, 28, 30], адсорбируясь на ней.

Деструкцию ПТФЭ, сопровождающую процесс переноса, подтверждает наличие в пленке ионов фтора [23]. Косвенным подтверждением наличия смазывающей пленки переноса ПТФЭ является отмеченное в работе [24] снижение износостойкости подшипников с покрытием в морской воде на 67...75%, связанное с вымыванием частиц износа.

Деструкция ПТФЭ двояко влияет на формирование адгезионного контакта: образование макрорадикалов ускоряет его, а возникновение низкомолекулярных фрагментов (включая газообразные продукты) - затрудняет [2].

Таким образом, процесс трения политетрафторэтилена характеризуется нарушением межмолекулярных связей, а процесс его изнашивания, кроме того, - нарушением межатомных, химических связей.

Следует отметить, что фрикционный перенос характерен для всех полимеров, поэтому у фторопластсодержащих гибридных композитов в пленке переноса отмечены фенольные фрагменты, равномерно распределенные по сечению пленки [8, 22, 23]. Однако поверхностный слой пленки переноса в 2...3 нм состоит только из фторопласта [23].

Приработочное изнашивание продолжается до заполнения впадин между микронеровностями контртела и сглаживания поверхностного рельефа в ткани, то есть выглаживания поверхности покрытия [21, 23].

В связи с существенной разницей в жёсткости полимерного покрытия и металлического контртела в рассматриваемых металлополимерных парах не возникает равновесной шероховатости. Поэтому исходная шероховатость металлического контртела для обеспечении работоспособности сопряжения не должна превышать $Ra \leq 0.5 \, \text{мкм} \, [8, \, 20]$. Эта величина сохраняется на протяжении всего периода работы трибосистемы.

В работе [29] установлено, что в полимерах, имеющих сферолитную структуру (например, ПТФЭ), в результате теплоты трения легко возникает локальное плавление поверхности. Для изучаемых композитов, применяемых в тяжелонагруженных узлах, это представляется вполне возможным.

Переход от приработочного к стационарному периоду изнашивания характеризуется динамическим равновесием в образовании и разрушении пленки фрикционного переноса [14, 23, 28]. Возможно, что периодические срывы пленки переноса ПТФЭ связаны с колебательным характером кривых износа на участках с установившимся режимом трения [9].

Одним из возможных механизмов лёгкого трения ПТФЭ или его смазочной способности является гипотеза самоорганизации его молекул и молекулярных агрегатов [15] в рамках модели структурно-кинетических эффектов при молекулярной подвижности его цепей [16].

Жесткие стержнеобразные молекулы фторопласта обладают высокой конформационной подвижностью, постоянно скручиваются и раскручиваются, т.е. непрерывно изменяют свою конфигурацию. При относительно низком потенциальном барьере (2,9 кДж/моль) молекулярное движение может реализовываться во всей цепи или в её концевых (50-100 атомов углерода) сегментах [6].

Кооперативный механизм синхронного раскручивания - скручивания, обусловленный кинематической взаимосвязью соседних групп атомов, сопровождается изменением длины макромолекулы, то есть перемещением конца цепи [6].

При объединении конформационно подвижных цепей ПТФЭ в структурные ансамбли могут возникнуть два структурно-кинетических эффекта,

обусловленных синхронизацией движения смежных молекул, слоев, ламелей.

Слой продольно ориентированных (о вектору скорости скольжения) параллельных ротационно-подвижных удлиняющихся цепей эквивалентен микроконвейеру, поступательно трансформирующему контактирующие с ним объекты. Такой же слой макромолекул, совершающий крутильные колебания и ориентированный перпендикулярно скольжению, эквивалентен микророльгангу, где ролики с одинаковой вероятностью вращаются в разные стороны.

В обоих случаях трансформирующиеся цепи ПТФЭ образуют плоскости легкого скольжения. Кроме того, специфически ориентированная молекулярная подвижность цепей сокращает время оседлой жизни макромолекул, а следовательно, время существования адгезионной связи.

Таким образом, строение политетрафторэтилена и движение при трении способствуют созданию самовоспроизводящихся подвижных структур, обеспечивающих лёгкое скольжение.

В период катастрофического износа в полимерном покрытии израсходован практически весь объем фторопласта и в зоне трения обнажены прочные волокна, адгезионно связанные с матрицей композита. Коэффициент трения, контактные напряжения и температура резко возрастают, и почти сразу же обнажается металлический субстрат. По нашему мнению, в этот период значительно увеличивается вклад усталостного изнашивания, который из сопутствующего (ведущего для жёсткой матрицы) становится основным. Особенно резко разрушение наступает у прочных волокон из жесткоцепных полимеров с относительно низким пределом усталостной прочности, например полиимидных (аримид T).

Следует отметить, что величина износа ответственных трибосопряжений рассматриваемого класса ограничена, и катастрофического износа в этих узлах не наступает.

Таким образом, ведущее изнашивание фторопластсодержащих антифрикционных композитов происходит по адгезионному механизму, основу которого составляет фрикционный перенос при слабом адгезионном взаимодействии с контртелом. Низкая величина коэффициента трения обеспечивается специфическим надмолекулярным строением фторопласта и подвижностью его молекулярных цепей, вызывающих низкое сопротивление деформированию и слабую адгезию к контртелу.

Библиографический список

- 1. *Барамбойм Н.К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. / Н.К. Барамбойм. М.: Химия, 1978. 384 с.
- 2. *Белый В.А.* Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А.Белый, А.И.Свириденок, Н.И.Петраковец и др.- Минск: Наука и техника, 1976. 431 с.
- 3. *Билик Ш.М.* Пары трения металл-пластмасса в машинах и механизмах./ Ш.М. Билик. М.: Машиностроение, 1965. 311 с.
- 4. *Гороховский Г.А.* Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металла. / Г.А. Гороховский. Киев: Наукова думка, 1972.-152 с.

- 5. *Гороховский Г.А., Агулов И.И.* Влияние ориентации и кристалличности на трение и износ политетрафторэтилена. // Механика полимеров.-1966.-№1.-С.123-128.
- 6. *Готлиб Ю.А.* Физическая кинематика макромолекул. / Ю.А. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Л.: Химия, 1985. 240 с.
- 7. Кохановский В.А. Износостойкость металлополимерных трибосистем с композиционным покрытием // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. N21. C.13-19.
- 8. *Кравченко В.Н.* Исследование кинетики образования пленки фрикционного переноса антифрикционного самосмазывающегося композита на основе волокон политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом рентгеноэлектронной спектроскопии. / В.Н.Кравченко, А.Т.Казаков, В.И.Колесников и др. // Динамика и прочность подвижного состава. / РИИЖТ. Ростов н/Д, 1986. №185. С.75-80.
- 9. *Машков Ю.К.* Динамика процесса трения в металлополимерных трибосистемах / Ю.К.Машков, А.Н.Блесман // Долговечность трущихся деталей машин. Вып.4.- М.: Машиностроение, 1990.-С.244-253.
- 10. *Мирзоев Р.Г.* Пластмассовые детали машин и приборов./ Р.Г. Мирзоев. М-Л.: Машиностроение, 1971. 364 с.
- 11. *Мустафаев В.А.* Холодное течение и плавление пластиков при тяжелых режимах трения / В.А. Мустафаев, Ю.Я. Подольский, В.В. Виноградов // Механика полимеров. 1965. N° 5. C.813-818.
- 12. Погосян А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов. / А.К. Погосян. М.: Наука, 1977. 138 с.
- 13. Справочник по триботехнике. / Под ред. М. Хебды и А.В.Чичинадзе.- М.- Варшава: Машиностроение. Т.1: Теоретические основы ... 1989. 397 с. Т.2: Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения ... 1990.-411 с.
- 14. *Танака К.* Износ композиционных полимерных материалов // Сэньи гаккайси. 1975. Т.31. №8. С.10-17. (Перевод Ц-80457).
- 15. *Щеголев В.А.* О молекулярной подвижности цепей политетрафторэтилена /В.А.Щеголев, И.Д. Дерлугян, П.Д. Дерлугян // Высокомолекулярные соединения, 1985. T.27. \mathbb{N} 96. C.403-405.
- 16. *Щеголев В.А.* Молекулярный механизм трения ПТФЭ. Самоорганизация молекул и молекулярных агрегатов. / В.А.Щеголев, И.Д. Дерлугян, П.Д. Дерлугян // Новые технологии управления движением технических объектов: материалы 4-й Междунар. науч.-техн. конф., 13-14 декабря 2001г. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). 125 с.
- 17. Ampep X-1 an improved bearingmaterial // Industrial Lubrication and Tribologi.- 1975.-v.27.-Nº2.-P.54-56.
- 18. Arkles B. Wear Characteristics of Fluoropolymer Composites. / B.Arkles, S.Geracaris, R.Goudhue // Adv. Polym. Frict. and Wear. Part 2.-N.Y.Lond., 1974. -P.663-688.
- 19. *Brainard W.A.* Adhesion and friction of PTFE in contact with metals as studied by auger spectroscopy, field ion and seanning electron microscopy. /W.A.Brainard, D.H.Buckley // Wear.- 1973.-Nº26.-P.75-93.
- 20. *Cooper J.* Higher speed and load limits for self-lubricating bearings. // Machine Design.- 1977.-v.49.-№27.-P.81-85.
- 21. *Craig W.D.* Initial Wear of PTFE lined bearings. // Lubrication Engineering.- 1966.-v.22.-№5.-P.160.

- 22. *Hollander A.E.* An application of topographical analysis to the wear of polymers./ A.E.Hollander, J.K.Lancaster // Wear.- 1973.-Nº25.-P.155-170.
- 23. *Lancaster J.K.* Third body formation and the wear of PTFE fibrebased dry bearings / J.K. Lancaster, P.Play, M.Godet // Trans. ASME, J.Lubric. Technol.-1980.-v.102.-Nº2.-P.236-246.
- 24. *Lancaster J.K.* On the initial stages of wear of dry-bearing composites. // Running in Progress in Tribology: 8-th Leed Lyon Symposium, 8-11 September, 1981.-Paper11., 1982.-P.33-46.
- 25. *Lhymn Chang.* Microscopy Study of the frictional wear of polytetrafluorethylene. // Wear.- 1986.-v.107.-Nº2.-P.95-105.
- 26. *Makinson K.R.* The friction and transfer of PTFE./ K.R.Makinson, D.Tabor // Prod. Roy. Soc. -1964.-v.281 SWA.-P.49-61.
- 27. *Steijn R.P.* The sliding surface of polytetrafluorethylene an investigation with the elecktron microscope // Wear.-1968.-v.12.-Nº3.-P.193-212.
- 28. *Sviridyonok A.J.* A study of transfer in frictional interaction of polymers / A.J.Sviridyonok, V.A.Bely, V.A.Smurugov // Wear.- 1973.-v.25. -P.301-308.
- 29. This Fafnir composite bearing just went 6000 rounds with a road grader and won // Machine Design.- 1975.-v.47.-Nº14.-P.53.
- 30. *Uetz H.* Gleitreibunguntersuchungen mit polytetraftorethylen beihin und hergehender Bewegung / H.Uetz, V.Hakenjos // Bautechnik.- 1967.-Bd.44.-N95.-S.159-166.
- 31. *Welz H.U.* Eigenschaften von PTFE-kompositionen und deren AnwendungsmoglicHKUeiten beim verschleibschutz. // Schmierungstechnik.-1982.-Bd.13.-Nº6.-S.179-182.

Материал поступил в редакцию 25.11.08.

V.A. KOHANOVSKY, J.A. PETROFF

FRICTION AND WEAR OF COMPOSITES WITH POLYTETRAFLUORETHILENE

Structure of the composites and friction and wear features are described for polymeric polytetrafluorethylene coating.

КОХАНОВСКИЙ Вадим Алексеевич (р.1939), профессор кафедры «Технология конструкционных материалов» ДГТУ (2006), доктор технических наук (2005). Автор более 150 научных публикаций в области трения и изнашивания.

vrubanov@dstu.edu.ru

ПЕТРОВ Юрий Александрович (р.1938), доцент кафедры «Технология конструкционных материалов» ДГТУ, кандидат технических наук (1990). Автор более 60 научных публикаций в области трения и изнашивания. vrubanov@dstu.edu.ru